

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

 Generate Collection Print

L3: Entry 14 of 18

File: JPAB

Dec 22, 1997

PUB-NO: JP409328345A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09328345 A
TITLE: ADMIXTURE FOR CONCRETE

PUBN-DATE: December 22, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMODA, MASARO	
SHIBA, DAISUKE	
SHIROTA, KYOICHI	
FUJITA, SHUICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAO CORP	

APPL-NO: JP08141380

APPL-DATE: June 4, 1996

INT-CL (IPC): C04 B 24/26; C08 L 33/02; C08 L 33/08; C08 L 55/00; C08 L 71/02; C08 F 290/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an admixture for a concrete improving a separating resistance of materials, an initial strength, etc., by specifying a blending ratio of a copolymer, a high quality water reducing agent, a water-soluble polymer and a defoaming agent, a molar ratio of monomers forming the copolymer and the average molecular weight of the copolymer.

SOLUTION: This admixture for a concrete is prepared by blending 100 pts.wt. mixture comprising a copolymer, a high quality water reducing agent and a water-soluble polymer having a ratio of (35-90) to (5-40) to (5-60), (with the proviso that the total thereof is 100 pts.wt.), with 0.01-30 pts.wt. defoaming agent. The copolymer is obtained by copolymerizing monomers of formula I and II. The molar ratio of the monomer of formula I to that of formula II is (1/90) to (50/50). A weight average molecular weight (measured by a gel-permeation chromatography method and reduced to a sodium polystyrenesulfonate) is 3,000-200,000. An aromatic water reducing agent is used as the high quality water reducing agent. A polyalkylene glycol derivative is used as the water-soluble polymer. A product having an excellent surface appearance is obtained by using the admixture for the concrete.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328345

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. ^o	識別記号	府内整理番号	P I	技術表示箇所
C 04 B 24/26			C 04 B 24/26	E
C 08 L 33/02	LHR		C 08 L 33/02	LHR
33/08	LJE		33/08	LJE
55/00	LMD		55/00	LMD
71/02	LQE		71/02	LQE

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 9 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平8-141380	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成8年(1996)6月4日	(72)発明者	下田 政朗 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72)発明者	柴 大介 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72)発明者	代田 協一 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(74)代理人	弁理士 古谷 鑑 (外3名) 最終頁に統く

(54)【発明の名称】 コンクリート用混和剤

(57)【要約】

【課題】 材料分離抵抗性、初期強度及び製品表面美観性に優れた高流动コンクリート用混和剤を開発する。

【解決手段】 炭素数2~3のオキシアルキレン基110~300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル単量体(a)とアクリル酸系単量体及び不飽和ジカルボン酸系単量体の中から選ばれる単量体(b)を重合して得られる共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)、水溶性高分子(ハ)及び消泡剤(ニ)を特定の配合比で必須成分として含有するコンクリート用混和剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)で表される単量体(b)を重合して得られる共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)、水溶性高分子(ハ)及び消泡剤(ニ)を必須成分として含有し、かつ下記の(1)～(3)の条件を満たすことを特徴とするコンクリート用混和剤。

【化1】



(式中、R₁、R₂：水素又はメチル基

m₁：0～2の数

AO：炭素数2～3のオキシアルキレン基

n：110～300の数

X：水素又は炭素数1～3のアルキル基)

【化2】



(式中、R₃～R₅：水素、メチル基又は(CH₂)_{n_2}COOM₂

n₂：0～2の数

M₁、M₂：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は置換アルキルアンモニウム)

(1) 共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)及び水溶性高分子(ハ)の配合比が(イ)/(ロ)/(ハ)=35～90/5～40/5～60(合計100重量部)で、かつ消泡剤

(ニ)の配合比が(イ)、(ロ)及び(ハ)成分の固形分の合計100重量部に対して0.01～30重量部であること
(2) 共重合体(イ)を構成する単量体(a)、単量体(b)の反応単位が単量体(a)/単量体(b)=1/99～50/50(モル比)であること

(3) 共重合体(イ)の重量平均分子量(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)が3,000～200,000であること

【請求項2】 高性能減水剤(ロ)が芳香族系減水剤である請求項1記載のコンクリート用混和剤。

【請求項3】 水溶性高分子(ハ)がポリアルキレングリコール誘導体である請求項1又は2記載のコンクリート用混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高流動コンクリート用混和剤に関する。更に詳しくは、高流動化したフレッシュコンクリートの材料分離抵抗性に優れ、かつ蒸気

2

養生等の加熱養生後の硬化コンクリートの圧縮強度が大きく、さらに、得られるコンクリート成形体の表面美観性にも優れることを特徴とするコンクリート用混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のコンクリート製品は、流動性の低いコンクリートを型枠に入れ、強い振動により締め固め、次いで蒸気養生して硬化させ、脱型していた。この方法で得られるコンクリート成形体は充分な強度を有しているが、振動時に発生する騒音が100ホーンを超えるため、この激しい騒音が工場周辺環境および作業環境を悪化させ製造上の障害となっていた。

【0003】 この問題を解決する方法として、コンクリートの流動性を高めて振動を不要もしくは微振動にし充填するコンクリートの研究、実用化が盛んに行われている。しかしながら、単純に高性能減水剤や水を增量して流動性を高めるだけでは、コンクリート材料が分離したり、あるいは減水剤の過剰添加に起因する凝結遅延が起こり、硬化後の目標強度(初期強度)が得られないといった問題がある。

【0004】 従って、コンクリート材料の分離を低減する目的から水溶性高分子の添加が不可欠となっている(例えば、コンクリート工学年次論文集、1989.6 論文No.1118「ハイパフォーマンスコンクリートの開発」)。しかしながら従来の高性能減水剤に水溶性高分子を配合しコンクリート用混和剤としても、水溶性高分子の遅延作用により、さらに凝結遅延が起こり、目標とする初期強度が得られず生産性に支障をきたしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これらのことから、材料分離抵抗性、初期強度及び製品表面美観性に優れた高流動コンクリート用混和剤の開発が求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本研究者等は銳意研究の結果、特定の、共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)、水溶性高分子(ハ)及び消泡剤(ニ)を特定の配合比で必須成分として含有する混和剤を用いることにより、高流動化したコンクリートにおいて、材料分離抵抗性、初期強度の発現及び製品の表面美観性に優れたコンクリート用混和剤を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

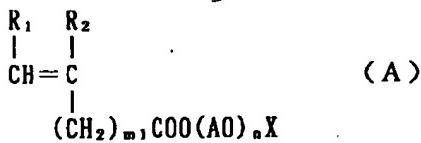
【0007】 即ち、本発明は下記の一般式(A)で表される単量体(a)と下記の一般式(B)で表される単量体(b)を重合して得られる共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)、水溶性高分子(ハ)及び消泡剤(ニ)を必須成分として含有し、かつ下記の(1)～(3)の条件を満たすことを特徴とするコンクリート用混和剤に関する。

【0008】

【化3】

50

3

【0009】(式中、R₁、R₂:水素又はメチル基)m₁:0~2の数

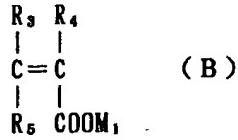
AO:炭素数2~3のオキシアルキレン基

n:110~300の数

X:水素又は炭素数1~3のアルキル基)

【0010】

【化4】

【0011】(式中、R₃~R₅:水素、メチル基又は(CH₂)_{n2}COOM₂)m₂:0~2の数M₁、M₂:水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は置換アルキルアンモニウム)

(1) 共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)及び水溶性高分子(ハ)の配合比が(イ)/(ロ)/(ハ)=35~90/5~40/5~60(合計100重量部)で、かつ消泡剤(ニ)の配合比が(イ)、(ロ)及び(ハ)成分の固形分の合計100重量部に対して0.01~30重量部であること
 (2) 共重合体(イ)を構成する単量体(a), 单量体(b)の反応単位が単量体(a)/单量体(b)=1/99~50/50(モル比)であること

(3) 共重合体(イ)の重量平均分子量(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算)が3,000~200,000であること。

【0012】本発明においては、ある特定モル数のアルキレンオキサイド鎖を有する特定の共重合体(イ)に高性能減水剤(ロ)と水溶性高分子(ハ)と消泡剤(ニ)を、極めて特定の配合比で配合することにより、従来の技術では満足されていなかった初期強度の発現が可能となつた。さらに従来技術よりレオロジー特性が改善され、材料分離抵抗性が良好となり、これにより製品の表面美観性も、より向上したものである。

【0013】従って、本発明のコンクリート用混和剤を用いて高流動化したフレッシュコンクリートは材料分離抵抗性に優れ、かつ蒸気養生等の加熱養生後の硬化コンクリートの圧縮強度が大きく、さらに表面美観性に優れたコンクリート成形体が得られるという特徴を有する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における共重合体(イ)は、上記の一般式(A)で表される単量体(a)と上記

4

の一般式(B)で表される単量体(b)を重合して得られる共重合体である。

- 【0015】本発明に使用する共重合体(イ)において、一般式(A)で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や、アクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物が用いられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数は110~300である。ポリアルキレングリコールの付加モル数が110未満の場合は分離抵抗性に劣り、300を超えると流动性が低下する。即ち、公知特許(特公昭59-18338号、特公平2-78978号、特公平2-7898号、特公平2-7901号、特公平2-11542号、特開平3-75252号、特開昭59-162163号公報)のようなエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドのモル数が2~100モルの範囲では充分な初期強度が発現されない。
- 【0016】また、共重合体(イ)において、一般式(B)で表される単量体(b)としては、アクリル酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体として、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が挙げられる。
- 【0017】本発明の共重合体(イ)を構成する単量体(a)と単量体(b)の反応単位は、単量体(a)/単量体(b)=1/99~50/50(モル比)の範囲であることが必要であり、この範囲が特に流动性と分離抵抗性に優れる。上記のモル比が1/99よりも少ない場合は流动性が低下傾向になり、50/50よりも大きい場合は分離抵抗性が低下する。また上記のモル比は単量体(a)/単量体(b)=10/90~30/70が、効率良く高流動化が可能となるため、より好ましい。

【0018】本発明の共重合体(イ)の製造方法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162163号、特公平2-11542号、特公平2-7901号、特公平2-7897号公報等に記載の溶媒重合法が挙げられる。

【0019】溶媒重合法において用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソブロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取

5

り扱いと反応設備から考慮すると水およびメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが好ましい。

【0020】水系の重合開始剤としては、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶液の開始剤が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶媒重合にはベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等が重合開始剤として使用される。

【0021】また、重合開始剤と併用して、促進剤として亜硫酸水素ナトリウムやメルカブトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0022】本発明における共重合体(イ)の重量平均分子量(ゲルバーミューションクロマトグラフィー法/ポリスチレンスルホン酸換算)は3,000~200,000の範囲であり、5,000~100,000がより好ましい。分子量が大きすぎると流動性が低下し、また分子量が小さすぎると分離抵抗性が低下傾向を示す。

【0023】さらに本発明における共重合体(イ)は、本発明の効果を損なわない範囲で他の共重合可能な単量体と反応させても良い。例えば、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】本発明における高性能減水剤(ロ)としては特に限定されるものではないが、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、スレファニル酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリスチレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、付加モル数の少ない(2~100モル)アルキレンオキサイドを含有するポリカルボン酸系減水剤、例えば「チューポールHP-8」(竹本油脂(株)製)、「FC-600S」(日本触媒化学(株)製)、「ダーレックス スーパー-200」(デンカグレース(株)製)等を使用することが可能である。これら減水剤のうち芳香族系減水剤が、コンクリート充填時のレオロジー特性の改善に優れていることからより好ましい。また、これら減水剤中の塩の種類はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、置換アルキルアンモニウム塩等が使用可能であるがナトリウム塩が混和剤溶液の安定性の面からより好ましい。

【0025】本発明における水溶性高分子(ハ)としては特に限定されるものではないが、非イオン性セルローズエーテル、アクリル酸共重合体、ポリアルキレングリコール、微生物発酵によって製造される多糖類、炭素数12以上の一価アルコール又は炭素数12以上のアルキルフェノールにアルキレンオキサイドを100モル以上付加した化合物、炭素数12以上の一価アルコール、炭素数12以上の一価メルカブタン又は炭素数12以上のアルキルフェノールにアルキレンオキサイドを20モル以上付加した化合物とエポキシ基1個以上を有する化合物との反応生成物とエポキシ基1個以上を有する化合物との反応生成

6

物等が一例として挙げられる。

【0026】非イオン性セルローズエーテルとしては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等が挙げられる。

【0027】アクリル酸共重合体としては、例えばアクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸アミド等のポリアクリル酸塩などが挙げられる。

【0028】微生物発酵によって製造される多糖類としては、例えば酵母グルカンやキサンタンガム、又は直鎖状もしくは分岐鎖状の β -1,3グルカン類が挙げられる。 β -1,3グルカン類の一例を挙げれば、カードラン、バラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等がある。

【0029】炭素数12以上の一価アルコール又は炭素数12以上のアルキルフェノールにアルキレンオキサイドを100モル以上付加した化合物は、アルキレンオキサイドの付加モル数が200~2000モルのものが好ましく、さらに200~300モルのものが溶解性の面から好ましい。また、炭素数12未満のアルコール又はアルキルフェノールでは増粘性を示さず、分離抵抗性が充分ではない。一例を挙げれば、オレイルアルコールにエチレンオキサイドを200モル付加した化合物(花王(株)社製:エマルゲン3200)、ノニルフェノールにエチレンオキサイドを300モル付加した化合物(花王(株)社製:エマルゲン9300)等が挙げられる。

【0030】炭素数12以上の一価アルコール、炭素数12以上の一価メルカブタン又は炭素数12以上のアルキルフェノールにアルキレンオキサイドを20モル以上付加した化合物とエポキシ基1個以上を有する化合物との反応生成物としては、特願平6-24365号、特公平5-85788号公報に記載のものが好ましく使用される。一例を挙げれば、オレイルアルコールにエチレンオキサイドを200モル付加した化合物とビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応物(花王(株)社製:ビスサーフH)、ステアリルアルコールにエチレンオキサイドを50モル及びプロピレンオキサイド10モルをブロック付加した化合物とビニルシクロヘキセンジエポキシドとの反応物(花王(株)社製:ビスサーフSH)等が挙げられる。

【0031】これら水溶性高分子(ハ)の中では、重量平均分子量が400~20万のポリエチレングリコールがより好ましい。これは、混和剤として容易に一液化が可能であり、また材料分離抵抗性に対し少ない配合量で効果が発現し、かつセメントの水和反応を阻害することなく蒸気養生後の初期強度発現に優れている点である。

【0032】本発明においては、共重合体(イ)、高性能減水剤(ロ)及び水溶性高分子(ハ)の配合比が、(イ)/(ロ)/(ハ)=35~90/5~40/5~60(合計100重量部)の極めて限定された領域においてのみ、

初期強度が発現し、コンクリート充填時のレオロジー特性が改善され、材料分離抵抗性および製品表面美観性に優れたコンクリート製品を製造することができる。

【0033】即ち、共重合体（イ）の重量比が90重量部より多くなると、コンクリート充填時のレオロジー特性が悪くなり製品表面美観に悪影響を及ぼし、35重量部より少なくなると初期強度が発現しない現象が起こる。

【0034】また、公知の高性能減水剤（ロ）の重量比が40重量部より多くなると、初期強度が発現しなくなり、5重量部より少なくなるとコンクリート充填時のレオロジー特性が悪くなり製品表面美観に悪影響を及ぼす。

【0035】さらに、水溶性高分子（ハ）の重量比が60重量部より多くなると、コンクリート充填時のレオロジー特性が悪くなり製品表面美観に悪影響を及ぼし、5重量部より少なくなると、材料分離抵抗性が悪くなる。

【0036】本発明においては、（イ）、（ロ）、（ハ）成分中、特に（イ）及び（ハ）成分が起泡性が大きく消泡剤を添加しないコンクリートでは6～10%の気泡が連行されコンクリート強度低下を招き好ましくない。従って、消泡剤（ニ）を添加しコンクリート空気量を極力少なくする為に添加する必要がある。また寒冷地区に於いては凍害の影響を防ぐ為に、通常コンクリート中に3～6%程度の空気を連行される。この場合には起泡剤（AE剤）を添加し所定空気量にても良いし、あるいは消泡剤量を減じて3～6%の空気量になるよう調整する事もできる。消泡剤は一般に市販されている消泡剤を使用することができるが、好ましくはシリコン系（例えばTSA770：東芝シリコーン（株）製）、エステル系（例えばフォームレックス797：日華化学（株）製）が良い。消泡剤の量は、（イ）、（ロ）及び（ハ）成分の固型分の合計100重量部に対して0.01～3.0重量部使用するが、好ましくは0.05～1.5重量部である。

【0037】本発明のコンクリート用混和剤の添加量は、粉末（セメント、スラグ、フライアッシュの合計重量）に対して固体分換算で0.05～2.0重量%が好ましく、更に好ましくは0.1～1.0重量%である。0.05重量%未満ではコンクリートの高流動化が難しく、2.0重量%を超えると経済性の面から好ましくない。

【0038】本発明のコンクリート用混和剤をコンクリートに添加する場合の順序は、特に制限を受けない。即ち、添加水に予め混合させて混練りする場合や、材料と水を添加し混練りした後、混和剤を添加しても良い。

【0039】本発明の対象となるコンクリートは、各種セメント、細骨材、粗骨材及び水を主成分とするものであるが、各種の高炉スラグ、フライアッシュ等の各種混和材料を使用することができる。更に、公知の添加剤（材）を併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、遲延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防錆剤等が挙げられる。

【0040】本発明の対象となるコンクリート組成物は、コンクリート成形体に使用される。コンクリート成形体は、特に限定されるものではなく、通常のバイブレーターによって締め固められている成形体もしくは無振動で充填されている成形体が対象となる。

【0041】また、本発明の対象となるコンクリート組成物は、バイブルーターによる締め固めを、型枠の振動数が6000v.p.m.以下に減らすことにより、または無振動により成形される成形体が対象となる。さらに6000v.p.m.以上でも短時間（3～60秒）の振動であれば成形体への使用も可能である。

【0042】本発明における最適なコンクリートの流动性は、スランプフロー値で40～80cmである。スランプフロー値とは、次の通りである。JIS A 1101に規定されたスランプコーン（高さ30cm、小径10cm、大径20cm）を平板上に大径を下にして置き、流动性のあるコンクリートを口まで詰めてスランプコーンを引き上げる。この時コンクリートが自重により円形に広がるが、この広がり幅の直径を測定してスランプフローとする。スランプフローが40cm未満であると気泡が完全に抜けない。また、スランプフローが80cmを超えると粗骨材の分離が生じる。さらに好ましくは60～75cmであり、この範囲以外では製品表面美観に支障をきたすことがある。

【0043】本発明における養生は特に限定ではなく、蒸気養生でも常温常圧養生でも高温高圧養生でも良いが、一般には簡易な設備で型枠の回転率を向上させるため、蒸気養生するのが好ましい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例において、「EO」、「PO」とは、それぞれ「エチレンオキサイド」、「プロピレンオキサイド」を示す。

【0045】本発明の共重合体（イ）の製造の一例を以下に示す。

（共重合体（イ）の製造例）攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。表1及び2に示す单量体（a）0.2モルと单量体（b）0.8モル（仕込みモル比：单量体（a）／单量体（b）=20/80）、水7.5モルを混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モル、および2-メルカプトエタノール4gの3者をそれぞれ同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成する。熟成後95℃に昇温して、35%過酸化水素12gを1時間かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウムを加えて中和、分子量22,000の共重合体を得た。

50 【0046】次に、本発明品として、得られた共重合体

(イ)に高性能減水剤(ロ)と水溶性高分子(ハ)と消泡剤(ニ)を配合した混和剤を表1に、比較品として、本発明において規定する配合比などを満足しない混和剤を表2に示す。尚、表1及び表2中で示す共重合体

(イ)の平均分子量はゲルバーミューションクロマトグ*

*ラフィー法/ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算による分子量から求めたものである。

【0047】

【表1】

種類	記号	混和剤				(4)/(5)/(6) 重量比	
		共重合体(イ)			高性能減水剤(ロ)		
		単量体(A)	単量体(B)	重合モル比(A)/(B)			
本 發 明 品	A-1	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30
	A-2	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	87000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30
	A-3	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	46000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	50/20/30
	A-4	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	88000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	60/10/30
	A-5	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=140)	1,4-ブチレングリコール	20/80	24000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/20/25
	A-6	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	15/85	38000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/10/30
	A-7	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	30/70	25000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	60/15/25
	A-8	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	55000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	65/15/20
	A-9	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	72000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30
	A-10	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	50/20/30
	A-11	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#13000	45/15/40
	A-12	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	32000	パミン系減水剤 新エレガント-#13000	50/15/35
	A-13	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#13000	50/15/30
	A-14	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	62000	パミン系減水剤 エクセラ-1	45/10/45
	A-15	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 エクセラ-3200	55/15/30
	A-16	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	42000	パミン系減水剤 エクセラ-7B	50/15/35
	A-17	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#5000	90/5/5
	A-18	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=150)	1,4-ブチレングリコール	20/80	38000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	70/10/20

※※【表2】

種類	記号	混和剤				(4)/(5)/(6) 重量比	
		共重合体(イ)			高性能減水剤(ロ)		
		単量体(A)	単量体(B)	重合モル比(A)/(B)			
比 較 品	B-1	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	60/40	28000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30
	B-2	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	268000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30
	B-3	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	28000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	20/15/65
	B-4	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	63000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	20/50/30
	B-5	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	36000	—	100/0/0
	B-6	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	48000	パミン系減水剤 —	80/20/0
	B-7	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	— 新エレガント-#20000	70/0/30
	R-1	パミン系減水剤(花王(株)製747-150)					
	R-2	パミン系減水剤(花王(株)製747-150)/新エレガント-#20000=70/30					
	R-3	パミン系減水剤(花王(株)製747-150V2)					
	R-4	パミン系減水剤(花王(株)製747-150V2)/新エレガント-#20000=70/30					
	R-5	新エラスチック系減水剤(日本触媒化学(株)製FC-600S)					
	R-6	新エラスチック系減水剤(日本触媒化学(株)製FC-600S)/新エレガント-#20000=70/30					
	R-7	新エラスチック系減水剤(アグレス(株)社製アーテックス 1-A-200)					
	R-8	新エラスチック系減水剤(アグレス(株)社製アーテックス 1-A-200)/新エレガント-#20000=70/30					
	R-9	1,4-ED・1,4-ブチレングリコール(EO=120)	1,4-ブチレングリコール	20/80	22000	パミン系減水剤 新エレガント-#20000	55/15/30

【0049】注1)表1中のA-1~A-11には(イ)、(ロ)、(ハ)の合計固形分換算100重量部に0.5重量部、消泡剤「TSA770」を配合

★剤「フォームレックス797」を配合

注4)表2中のB-1~B-7には(イ)、(ロ)、(ハ)の合計固形分換算100重量部に1.0部、消泡剤「フォームレックス797」を配合

注2)表1中のA-5はメタノールEO・POブロック付加物・メタクリル酸モノエステル(EO平均付加モル数=135、PO平均付加モル数=5)

注5)表2中のR-1~R-8には減水剤合計固形分換算100重量部に1.0重量部、消泡剤「アンチフォームE20」を配合

注3)表1中のA-12~A-18には(イ)、(ロ)、(ハ)の合計固形分換算100重量部に1.0重量部、消泡★50

注6)表2中のR-9には消泡剤無添加

11

注7) 表1及び2中のメラミン系減水剤、ナフタレン系減水剤及びリグニン系減水剤は全て、下記の通りである。

メラミン系減水剤：花王（株）製「マイティ150V2」

ナフタレン系減水剤：花王（株）製「マイティ150」

リグニン系減水剤：ボレガード社製「ウルトラジンNAS *

*」。

【0050】（コンクリート用混和剤の評価）コンクリートの配合条件を表3及び4に示す。

【0051】

【表3】

コンクリート配合

12

W/(C+SL) (wt%)	s/a (vol%)	単位量 (kg/m ³)						
		記号	W	C	SL	S	G13	G20
		比重	1.00	3.15	2.82	2.60	2.61	2.61
		容積	170	111	51	292	178	178
34.0	45.0	重量	170	350	150	759	465	465

【0052】

【表4】

<使用材料>	
W	=水道水
C	=普通ポルトランドセメント
SL	=高炉スラグ (比表面積: 4000)
S	=和歌山紀ノ川産河砂
G13	=和歌山由良産碎石 (Gmax:13mm)
G20	=和歌山由良産碎石 (Gmax:20mm)
s/a	=砂／(砂+砂利) 容積率

【0053】表3、4に示すコンクリート材料と表1、

2に示す混和剤を強制二軸ミキサー（太平洋機工社製SD-55）で90秒混練りしてコンクリートを製造した。スランプが65~75cmになるように混和剤の量で調整した。評価は以下に示す初期強度と材料分離抵抗性および製品表面美観の測定および観察により行った。評価結果を表5に示す。

※【0054】<強度>：接水後前置き30分で、あらかじめ65℃に温度上昇しておいた蒸気養生槽の中に供試体を投入し4, 7時間後の蒸気養生強度を測定した。評価基準は以下の通りである。

20 ◎=4 hrs で10N/mm² を超える値、7 hrs で20N/mm² を超える値

○=4 hrs で8~10N/mm² 、7 hrs で18~20N/mm²

△=4 hrs で4~8N/mm² 、7 hrs で15~18N/mm²

×=4 hrs で4N/mm² 未満、7 hrs で15N/mm² 未満

<材料分離抵抗性>：肉眼判定

○=骨材とセメントペーストの分離なし

△=骨材とセメントペーストの分離が微妙

×=骨材とセメントペーストの分離あり

<製品表面美観の観察>：肉眼判定

○=美麗

△=分離による亀裂小および気泡小

×=分離による亀裂大および気泡大

【0055】

【表5】

※

13

14

種類	記号	混和糊添加量 (有効分率)	スランプロー (cm)	空気量 (%)	初期強度(N/mm ²)		分離抵抗性	製品表面美観 (7時間脱型後)
					4時間	7時間		
本発明品	A-1	0.35	70.0	0.8	○	○	○	○
	A-2	0.35	69.0	1.1	○	○	○	○
	A-3	0.35	68.5	1.0	○	○	○	○
	A-4	0.35	71.5	0.8	○	○	○	○
	A-5	0.35	70.5	1.1	○	○	○	○
	A-6	0.38	70.5	1.0	○	○	○	○
	A-7	0.38	68.5	0.9	○	○	○	○
	A-8	0.35	71.5	0.9	○	○	○	○
	A-9	0.35	68.0	1.2	○	○	○	○
	A-10	0.38	69.0	1.2	○	○	○	○
	A-11	0.37	70.5	0.8	○	○	○	○
	A-12	0.35	70.0	0.7	○	○	○	○
	A-13	0.35	68.5	1.1	○	○	○	○
	A-14	0.35	69.0	1.3	○	○	○	○
	A-15	0.35	71.0	1.1	○	○	○	○
	A-16	0.35	71.5	1.3	○	○	○	○
	A-17	0.30	69.0	1.4	○	○	○	○
	A-18	0.32	70.5	1.1	○	○	○	○
比較品	B-1	0.55	68.0	0.9	○	○	×	×
	B-2	0.62	65.5	1.0	○	○	○	×
	B-3	0.51	68.5	1.1	×	×	○	×
	B-4	0.63	68.5	1.3	×	×	○	○
	B-5	0.24	69.0	0.9	◎	◎	×	×
	B-6	0.31	68.5	0.7	○	○	×	×
	B-7	0.30	68.5	0.9	○	○	○	×
	R-1	0.76	67.5	1.1	△	△	×	×
	R-2	1.08	68.0	1.2	△	△	○	○
	R-3	0.75	68.5	1.1	△	△	×	×
	R-4	1.05	68.5	1.0	△	△	○	○
	R-5	0.26	69.0	0.8	×	×	×	×
	R-6	0.32	68.5	1.3	×	×	○	○
	R-7	0.28	70.0	1.2	×	×	×	×
	R-8	0.33	70.0	1.3	×	×	○	○
	R-9	0.32	68.5	0.8	×	×	○	×

【0056】<評価結果>本発明品は、表5で明らかなように比較品に比べ、スランプロー60~75cmにおいて材料分離抵抗性が大きく、また初期強度(蒸気養生強度)をも兼ね備え、かつ製品表面美観にも優れていることがわかる。

【0057】

【発明の効果】本発明のコンクリート用混和剤を使用した高流動コンクリートは分離抵抗性に優れており、この*40上への効果が期待される。

*フレッシュコンクリートを型枠に充填し、微振動または無振動により成型した後に、蒸気養生することにより初期強度ならびに表面美観性に優れたコンクリート製品を容易に製造することが可能になった。これにより、コンクリートの施工方法が飛躍的に改善されるものであり、コンクリート成形体の製造において、騒音、振動の解消による作業環境の改善、製造の合理化および生産性の向上への効果が期待される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
// C08F 290/06
C04B 103:32

識別記号 庁内整理番号
MRS

F I
C08F 290/06

技術表示箇所
MRS

(72)発明者 藤田 修一
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内